УДК 665.64.442

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ АКТИВНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОЦЕССЕ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

А.В. Костенко*, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, А.Л. Абрамин

*ПО "Киришинефтеоргсинтез". E-mail: Kostenko_A_V@kinef.ru
Томский политехнический университет. E-mail: ied@zmail.ru

Предложенный подход к разработке кинетических моделей процесса риформинга представляет собой последовательность этапов формирования адекватной схемы механизма химико-технологического процесса с последующим его кинетическим описанием, на базе которого формируется нестационарная обобщенная модель контактных аппаратов и всей химико-технологической системы в целом, позволяющая не только оперативно оценить оптимальные режимы процессов для данного сырья, но и прогнозировать активность катализатора в течение межрегенерационного периода и общего срока его службы, решать задачу комплексной переработки нефтяного сырья на нефтеперерабатывающих заводах и модернизации действующих промышленных установок.

Одной из главных проблем химической промышленности является дезактивация катализаторов. Она поглощает более 90 % всех вложений в области катализа и составляет около 50 % разработок. Проблемы дезактивации катализаторов являются, с одной стороны, одними из наиболее сложных, а с другой – наименее изученными в промышленном катализе. Кроме того, кинетика дезактивации в значительной степени остается эмпирической. В теоретических работах и обзорах с использованием системной методологии обоснованы многоуровневые иерархические модели кинетики дезактивации гетерогенных катализаторов. Вместе с тем, в реальных процессах необходимо также учитывать непостоянство состава сырья, сложность и неоднозначность технологии регенерации и различную степень дезактивации катализаторов от цикла к циклу. Поэтому расчет, оптимизация и прогнозирование промышленных процессов должны проводиться для реальных производственных условий. В [1, 2] нами описан опыт использования компьютерной системы, разработанной с учетом физико-химических закономерностей процесса каталитического риформинга бензиновых фракций, для тестирования и выбора типа Pt-контакта, прогнозирования длительности рабочего цикла и оптимизации условий эксплуатации. Как продолжение этих работ нами решена не менее важная для производственников задача количественной оценки текущей и оптимальной активности Pt-контакта, а также скорости дезактивации.

1. Расчет текущей активности катализатора с учетом изменения состава сырья

Изменение активности катализатора происходит в результате одновременно протекающих процессов старения, отравления и коксообразования на поверхности Pt-контакта.

$$\frac{da}{dG} = -k_D(a - a_0), \qquad (*)$$

где G – объем переработанного сырья, a_0 – стационарная (оптимальная) активность катализатора, соответствующая условию равновесия реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Величина k_D может быть оценена исходя из условий эксперимента, а также по изменению энергетических и энтальпийных характеристик катализаторов риформинга в процессе их дезактивации.

По методике компьютерного прогнозирования k_D рассчитывается по данным эксплуатации промышленных установок в течение межрегенерационного периода и общего срока службы:

$$kD = k_{D1} + k_{D2} + k_{D3},$$

k_{D1}, k_{D2}, k_{D3} – константы скоростей старения, отравления и коксообразования катализатора; размерность k_D составляет $\frac{\text{град.}}{\text{тонну сырья}}$ или в относительных единицах: $k_D = \frac{k}{k_0}$, где k_0 – константа скорости свежего катализатора в суммарной скорости ароматизации сырья.

Численные значения k_{D1} определяются из решения кинетического уравнения дезактивации:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -k_{D1} \cdot D^n,$$

где D – относительная дисперсность платины, n – кинетический параметр. Тогда изменение константы скорости ароматизации сырья как результат отравления серой запишется следующим образом:

$$k_{D2} = \frac{1}{1 + \Phi_j \cdot \frac{C_S}{C_S^\infty}} - \frac{\frac{C_S}{C_S^\infty}}{1 + \Phi_j},$$

где Φ_j – модуль Тиле для неотравленного катализатора; C_S – концентрация серы на катализаторе; C_S^∞ – максимально возможная концентрация серы на катализаторе.

Константы скоростей стадий, протекающих на металлических K_{jm} и кислотных K_{jk} центрах незакоксованного катализатора, и соответствующие функции дезактивации F_m, F_k определяются как

$$K_{D3} = K_{jm}' = K_{jm} \cdot F_m, \; K_{jk}' = K_{jk} \cdot F_k,$$

$$F_m = A_m \cdot e^{-b_m \cdot C_k}, \; F_k = A_k \cdot e^{-b_k \cdot C_k},$$

где A_m, A_k, b_m, b_k – параметры дезактивации (коэффициенты отравления), определяемые из экспери-

ментальных данных; C_k – концентрация кокса на катализаторе (определяется из уравнений основных реакций, т.к. кокс – продукт реакции).

Приведенные в табл. 1 результаты расчетов показывают динамику изменения активности катализатора на установке Л-35-11/600 в период с 12.01.02 по 26.01.02. Рост активности 05.02.02 и 20.02.02 обусловлен несоответствием изменения температуры и нагрузки по сырью (при условии соблюдения водно-хлорного баланса).

Таблица 1. *Динамика изменения активности катализатора АП-64 на установке Л-35-11/600*

Дата	Активность катализатора АП-64, усл. ед.		Выход, октано-тонны на 100 т сырья	Прогноз оптимальной активности	Ароматика, % мас.
	факти-ческая	с учетом влияния сырья			
12.01.02	0,78	0,78	74,5	0,78	60,66
05.02.02	0,82	0,88	76,1	0,78	64,81
13.02.02	0,7	0,75	75,9	0,77	59,43
20.02.02	0,81	0,86	77,5	0,75	63,09
26.02.02	0,7	0,75	75,4	0,74	59,40
07.03.02	0.79	0.75	76,2	0,74	63,00

Таким образом, регулирование активности катализатора в течение рабочего цикла позволяет снизить коксообразование на поверхности Pt-контакта, что, в конечном итоге, приводит к увеличению длительности межрегенерационного цикла (по нашим оценкам) на 20...30 % и, соответственно, к снижению себестоимости продукта. При поддержании оптимальной активности регулированием температуры в зависимости от нагрузки по сырью межрегенерационный цикл составит 6 мес., если входная температура будет постепенно увеличена (по значению активности) до 515 °С.

Определяющим образом на активность влияет углеводородный состав сырья (табл. 2).

Таблица 2. *Октановое число (ОЧ) продукта установки Л-35-11/600 при режимных условиях за 20.02.02*

Дата отбора сырья	ОЧ
20.02.02	93,8
12.01.02	93,6
05.02.02	96,2
13.02.02	94,5
07.03.02	93,4

Для увеличения длительности рабочего цикла установки необходимо регулировать активность работающего в промышленных условиях катализатора риформинга, что возможно:

– изменением независимых параметров (температуры и нагрузки по сырью);
– подачей астехиометрических компонентов с реакционной смесью (вода, хлор).

2. Расчет оптимальной активности для различных катализаторов

Работа при "оптимальной" активности обеспечивает максимальную длительность рабочего цикла для данной марки катализатора. Как следствие, протекание реакций коксообразования при увеличении текущей активности катализатора и, соответственно, нарушении условий равновесия реакции коксообразование↔гидрирование, приводит к снижению концентрации водорода в водородсодержащем газе и росту образования коксогенных структур. Стационарная (оптимальная) активность по методике компьютерного прогнозирования [1] соответствует температуре, при которой пересекаются две линии ОЧ=$f(T)$ и Выход=$f(T)$, на определенные условия и углеводородный состав перерабатываемого сырья. Значения октанового числа и выхода должны быть в приведенном (безразмерном) виде. Численное значение стационарной активности может быть также определено как экстремум зависимости производительности (октано-тонны на 100 т сырья) от активности (октановое число).

Не менее важной задачей для производства является расчет скорости дезактивации катализатора. Стабильность Pt-Re/Al_2O_3 зависит, как от отношения активных металлов (ПК-П1=1:1, R-56, РБ-22У=0,41:0.25), так и от условий эксплуатации. Скорость дезактивации сбалансированных катализаторов ниже, в то время как наличие свободного, не связанного с платиной, рения в несбалансированном контакте повышает активность в реакции раскрытия циклопентанового кольца. Скорость дезактивации несбалансированных катализаторов определяющим образом зависит от режима эксплуатации (0,45 – при условии подержания стационарной активности регулированием температурой или подачей астехиометрических компонентов, 0,65 – при колебательном характере изменения текущей активности катализатора). Из этого следует, что уменьшение скорости дезактивации должно обеспечиваться, прежде всего, поддержанием оптимальной активности работающего катализатора, что очевидно возможно только с применением интеллектуальной компьютерной системы.

3. Оценка стабильности и расчет скорости дезактивации

Наиболее распространенным критерием оценки стабильности является изменение температуры во времени. Этот критерий позволяет лишь приближенно оценить скорость дезактивации (град/т). В условиях изменения состава сырья влияние температуры на кинетику целевых и дезактивирующих реакций неоднозначно.

Широко используемый на практике критерий "стационарной активности" ($a_{стац.}$) наиболее пригоден для Pt-катализаторов риформинга, где дезактивация сопровождается саморегенерацией. Численное значение $a_{стац.}$ соответствует условию равновесия реакции коксообразование-гидрирование промежуточных продуктов уплотнения. Однако стационарная активность является постоянной величиной только при неизменном технологическом режиме. В реальной заводской практике стационарная активность зависит и от состава перерабатываемого сырья.

Математическая модель, программно реализованная в нашей компьютерной системе [1], позволяет переносить процесс на другое сырье и другие условия и, тем самым, стабилизировать условия испытаний. Алгоритм для оценки стабильности и определения скорости дезактивации на текущий момент заключается в следующем. Пусть имеем две календарные даты, между которыми было переработано 300000 т сырья на установке Л-35-11/1000. Для оценки степени снижения активности Δa необходимо по программе "Активность" определить (табл. 3):

1. уровень активности a_1, соответствующий дате d_1.
2. уровень активности a_2, соответствующий дате d_2.
3. степень снижения активности $\Delta a = a_1 - a_2$ (без учета фактора сырья).
4. изменение уровня активности Δa^1 с учетом фактора сырья. Для этого необходимо в режиме "Исследования" определить a_2^1 при условии, что технологический режим соответствует дате d_2, а сырье – дате d_1.

Тогда $\Delta a^1 = a^1 - a_2^1$ отражает фактор сырья. Переходя от Δa^1 к ΔT по формуле (*), получим

$$\Delta T = 100(1 - \Delta a^1).$$

Скорость дезактивации соответственно,

$$V_{\text{д}} = \frac{\Delta T}{300000}, \quad \frac{\text{град}}{\text{т}}.$$

Таблица 3. *Результаты расчета скорости дезактивации катализаторов КР-108У, РБ-22У на установке Л-35-11/1000*

Скорость дезактивации, град/т	Межрегенерационные циклы	
	Второй	Четвертый
Δa	0,72–0,65=0,07	0,72–0,41=0,31
Δa^1	0,72–0,69=0,03	0,72–0,43=0,29
$V_{\text{д}}$	$\frac{0{,}030}{300000}$	$\frac{0{,}29}{300000}$

На основании значения $V_{\text{д}}$ делаем вывод, что скорость дезактивации катализатора за четвертый межрегенерационный цикл почти на порядок выше скорости дезактивации во втором. Причина заключается в увеличении подачи хлорорганики.

Повышение содержания хлора на катализаторе увеличивает глубину превращения парафинов в арены. Одновременно повышается гидрокрекирующая активность, что приводит к быстрому закоксовыванию. Концентрация водорода в циркулирующем газе снижается. Повышение скорости изомеризации парафинов приводит к тому, что уже на ранних стадиях процесса (1 и 2 ступени) достигается термодинамическое равновесие *н*-парафины↔*и*-парафины и увеличивается скорость гидрокрекинга. К этому же эффекту приводит содержание органических хлоридов в гидрогенизате. В результате нарушений сбалансированности металлической и кислотной функций ускоряется изомеризация циклогексанов в циклопентаны (высокое содержание метилциклопентанов в катализате) и снижению их дегидрирования в ароматические.

Низкий уровень оптимальной активности (рис. 1) в последнем рабочем цикле, обусловленный дезактивацией катализатора, обеспечивает снижение концентрации водорода в циркулирующем газе (рис. 2), а также снижение степени превращения в реакции дегидроциклизации (рис. 3).

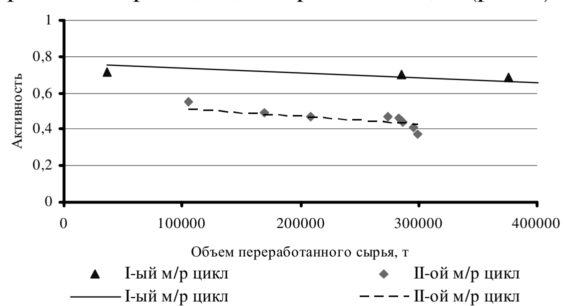


Рис. 1. *Зависимость оптимальной активности от объема переработанного сырья на установке Л-35-11/1000*

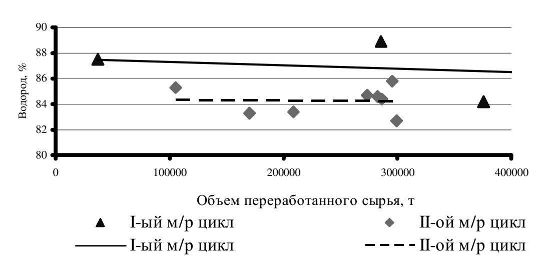


Рис. 2. *Зависимость содержания водорода в водородсодержащем газе от объема переработанного сырья на установке Л-35-11/1000*

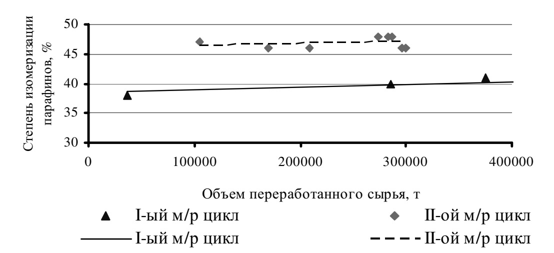


Рис. 3. *Зависимость степени изомеризации от объема переработанного сырья*

Таким образом, компьютерный анализ режимов работы различных промышленных установок позволил сделать следующие выводы:

1. На дезактивацию катализатора определяющим образом влияет отклонение текущей активности от оптимальной.
2. Оптимальная активность зависит от технологических условий и состава перерабатываемого сырья.
3. Численные значения оптимальной активности в промышленных условиях можно анализировать с использованием компьютерной системы, построенной на физико-химических закономерностях процесса риформинга, по приведенному выше алгоритму.
4. На стабильность загрузки Pt-контакта существенным образом влияет правильный выбор катализа-

тора. Для установок с неоптимальной раскладкой по ступеням и низкой кратностью циркуляции водородсодержащего газа нежелательно использование несбалансированных по Re катализаторов, несмотря на более низкую их стоимость.

5. Сравнительная оценка различных загрузок Pt-Re катализаторов с использованием компьютерной системы "Активность" показала, что загрузка различных катализаторов менее эффективна, т.к. они работают в неоптимальных режимах по температуре и хлору.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. – Томск: STT, 2000. – 192 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Аверин С.Н. и др. Компьютерное прогнозирование процесса каталитического риформинга бензиновых фракций // Химическая технология топлив и масел. – 2004. – № 3. – С. 40–43.

УДК 536.46